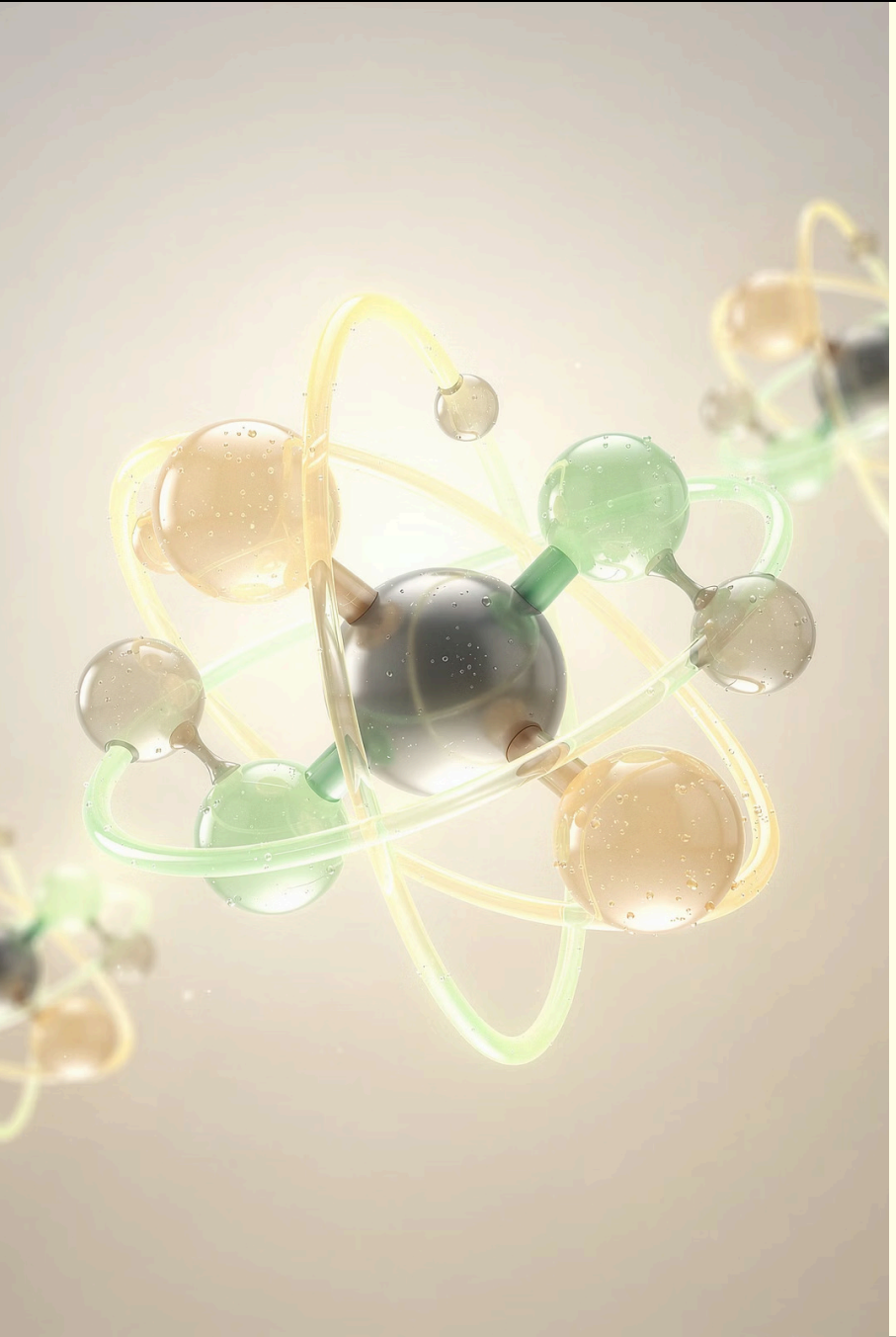


Radikalik Katılma: HBr'in Peroksitli Ortamda Alkene Katılması

Ders Sunumu

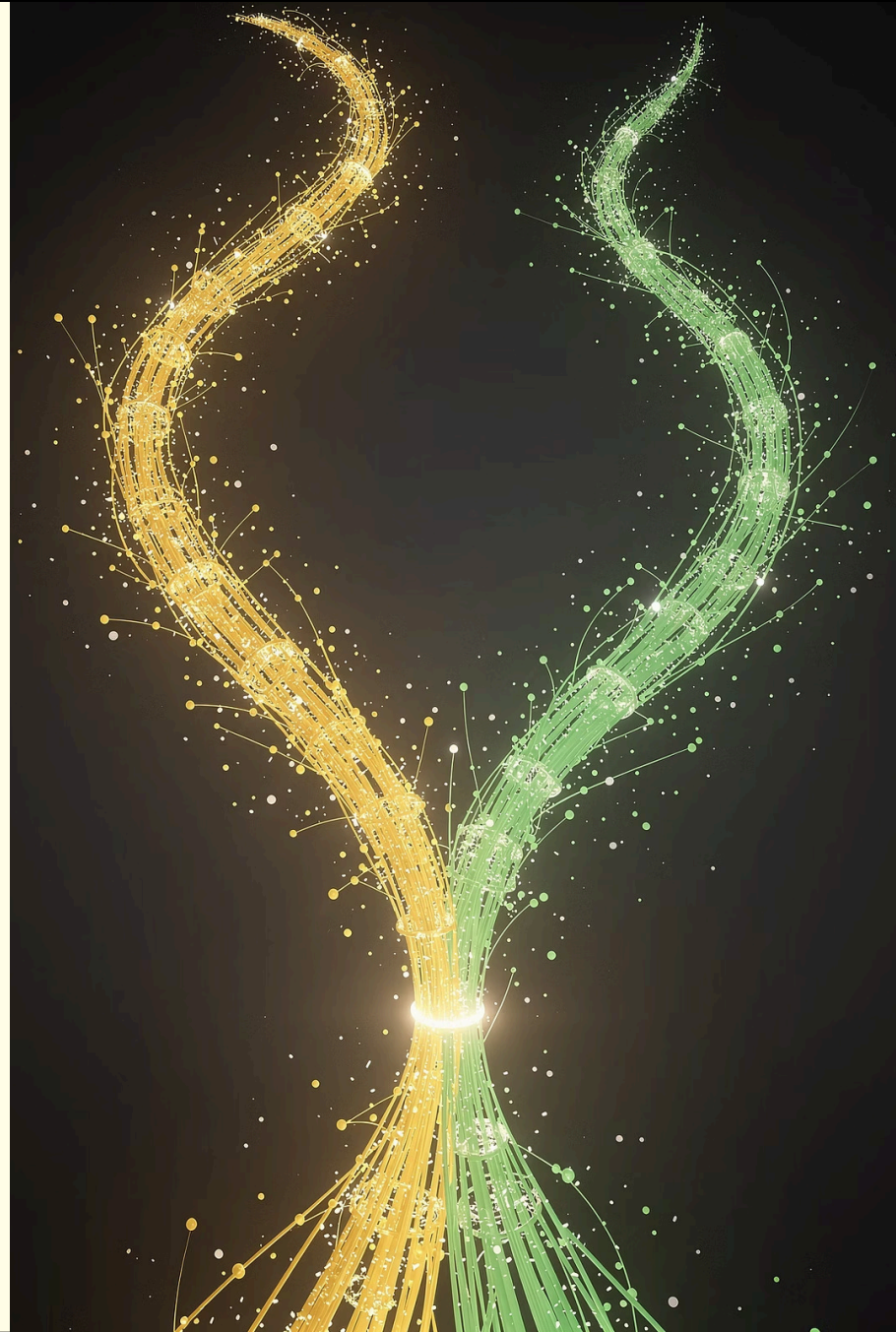
Teradigma

Kharasch Etkisi Nedir?

Standart şartlarda HBr, alkene **Markovnikov kuralına** göre katılır.

Ortama peroksit eklendiğinde ya da sistem ışıkla buluştuğunda, aynı maddelerden tam tersi ürün inşa edilir: **Anti-Markovnikov ürünü.**

> Aynı başlangıç maddeleri — küçük bir değişkenle taban tabana zıt iki farklı ürün. Maddeye bu iki potansiyeli birden barındıracak şekilde tasarlanmış kanunlar yerleştirilmiştir.



Tarihsel Arka Plan: Markovnikov Kuralı (1869)

Rus kimyager Vladimir Markovnikov, asimetrik alkenlere HX katılmasını sistematik olarak inceledi.

- Hidrojen atomu, **hidrojence daha zengin** (az sübstitüe) karbona bağlanır
- Halojen ise **daha sübstitüe** karbona yerleşir
- Bu seçicilik, sonraki yıllarda **karbokatyon kararlılığı** prensibiyle açıklandı

1900–1930: Açıklanamayan Sonuçlar

HBr deneyleri, teorik beklentiyle uyuşmayan sonuçlar vermeye başladı.

Tutarsız Sonuçlar

Bazı laboratuvarlarda beklenen Markovnikov ürünü; bazılarında Anti-Markovnikov ürünü elde edildi

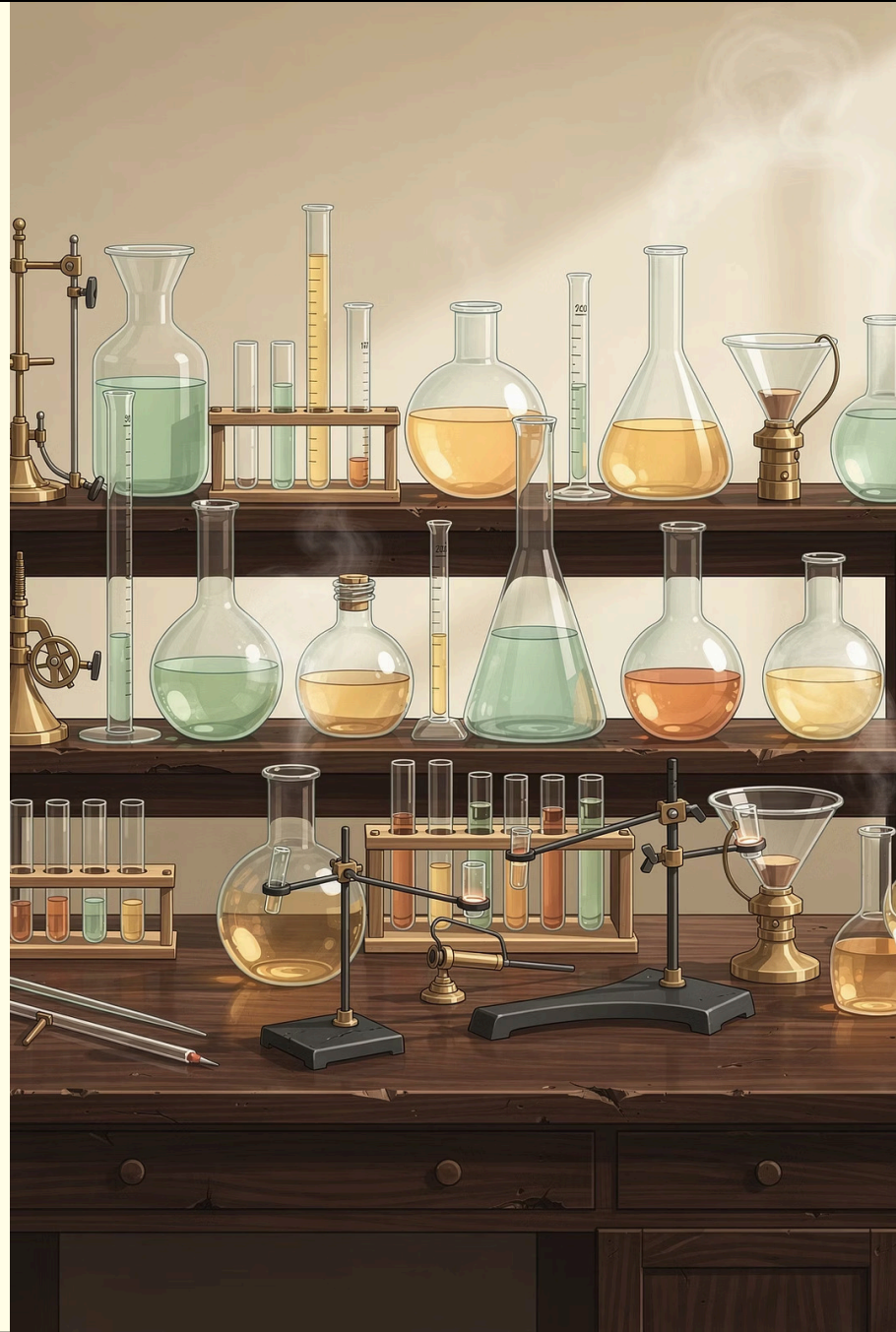
Yanlış Yorum

Bilim insanları bu tutarsızlığı "deney hatası" veya "safsızlık" olarak nitelendirdi

Paradigma Baskısı

Veriler eğilip bükülerek mevcut paradigmaya uydurmaya çalışıldı

> Oysa madde, kendisine yerleştirilen ikinci mekanizmanın sinyallerini veriyordu — kimse dinlemedi.



Kharasch ve Mayo: Perdeyi Aralayan Dikkat (1933)

Chicago Üniversitesi'nden Prof. Morris S. Kharasch ve doktora öğrencisi Frank R. Mayo bu tutarsızlığı bir hata değil, çözülmesi gereken bir sır olarak gördü.

Yüzlerce deney sonucunda kritik gerçek ortaya çıktı: Reaksiyonun sonucunu belirleyen gizli faktör, ortamdaki **peroksitler** veya çözünmüş **oksijen**di.

Peroksit Etkisinin İspatı

Oksijensiz Ortamda

Taze damıtılmış alken + antioksidan katkılı HBr → yalnızca **Markovnikov ürünü**

Peroksitli Ortamda

Benzoil peroksit eklenmesi → ürünün **%90'ından fazlası** Anti-Markovnikov ürününe dönüştü

Bu keşif literatüre **Peroksit Etkisi** ya da **Kharasch Etkisi** adıyla geçti.

"Neden Sadece HBr?" Sorusu

Radikalik zincir reaksiyonu, dört halojen asidinden **yalnızca HBr** için verimli şekilde işler.

HF, HCl ve HI peroksitli ortamda bu yolla katılma vermez.

Bu seçicilik, HBr'in özelliklerinin bu işlev için özel olarak ayarlandığını gösterir.

> Dört aday arasından yalnızca birinin tüm koşulları sağlaması tesadüfle açıklanamaz; bu, kimyasal ölçekte bir **hassas ayar** örneğidir.

Bağ Enerjileri: Enerjetik Analiz

Zincir reaksiyonunun sürdürülebilmesi için her iki gelişme adımının **egzotermik** olması gerekir.

HF

2. adım +37 kcal/mol → çok endotermik, zincir tıkanır

HCl

2. adım +5 kcal/mol → endotermik, zincir sönümlenir

HBr ✓

1. adım −9, 2. adım −11 kcal/mol → her ikisi de egzotermik

HI

1. adım +7 kcal/mol → endotermik, reaksiyon daha başlamaz

HBr'in "Altın Dengesi"

H-Br bağı (87,5 kcal/mol), karbon radikali tarafından kırılabilecek kadar **zayıf**; oluşan C-Br bağı ise pi bağını kırıp reaksiyonu ilerletecek kadar **güçlü**.

> "Her şeyi bir ölçü ile yarattık" hakikatinin moleküler düzeydeki yansıması olarak okunabilir.

→ **HF/HCl** → bağ çok güçlü, karbon radikali hidrojeni koparamaz

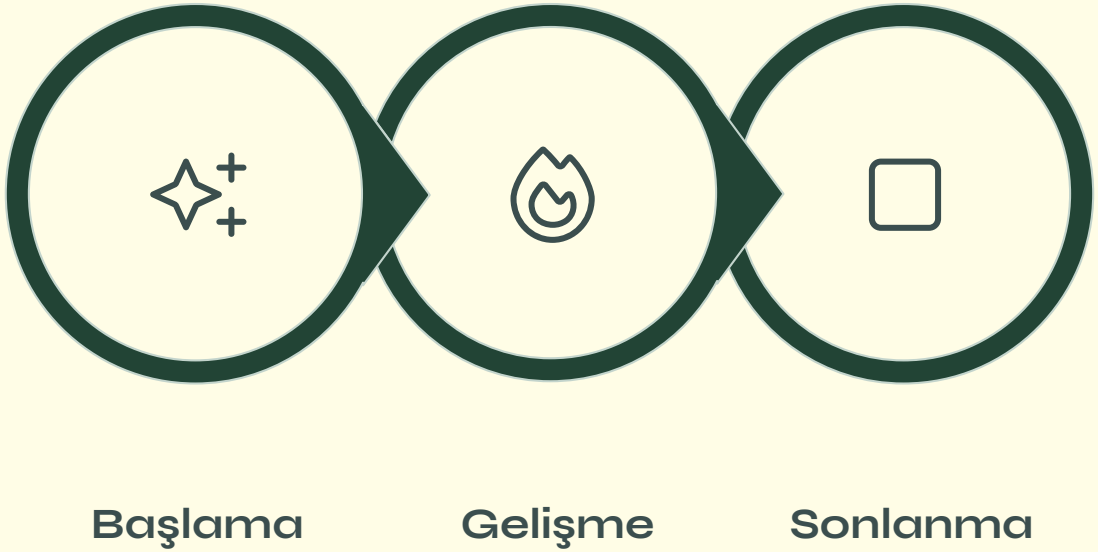
→ **HI** → oluşacak C-I bağı çok zayıf, ilk adım termodinamik olarak kapalı

→ **HBr** → her iki adım da enerji veriyor; reaksiyon engelsiz ilerliyor

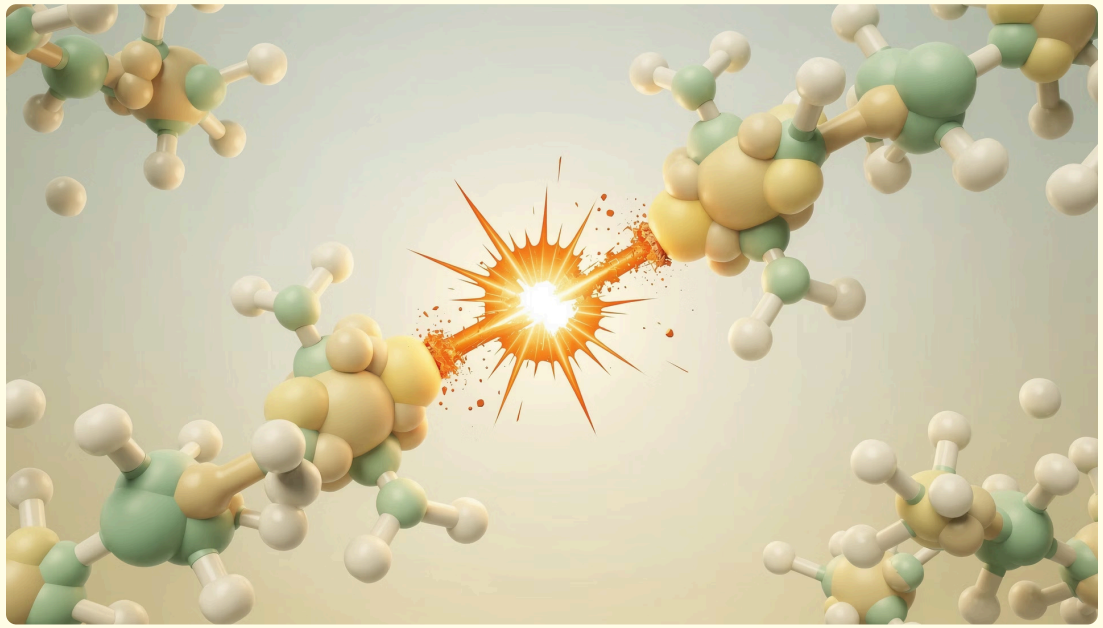
Mekanizma: Üç Aşamalı Zincir

Radikalik katılma, iyonik mekanizmadan tamamen farklı bir yol izler.

Süreç üç aşamadan oluşur:



Her aşama, bir öncekinin ürünlerini kullanarak reaksiyonun kesintisiz ilerlemesini sağlar.



Başlama Aşaması: Aktif Brom Radikalinin Üretimi

Peroksit molekülündeki zayıf O-O bağı (~35 kcal/mol), ısı veya UV ışık etkisiyle homolitik kırılmaya uğratılır:

RO–OR → 2 RO (ısı veya ışık etkisiyle)

Oluşan alkoksi radikali HBr'den bir hidrojen atomu koparır; kararlı bir alkol oluşurken **brom radikali (Br)** açığa çıkar:

RO + H–Br → R–OH + Br·

Gelişme Aşaması: Anti-Markovnikov Seçiciliğinin Sırrı

Brom radikali alkenin pi bağına yaklaşır; iki yol söz konusudur:

Yol A (Tercih Edilen)

Br·uç karbona (az sübstitüe) bağlanır → iç karbonda **daha kararlı ikincil radikal** oluşur

Yol B (Engellenen)

Br·iç karbona bağlanır → uçta daha az kararlı primer radikal oluşur

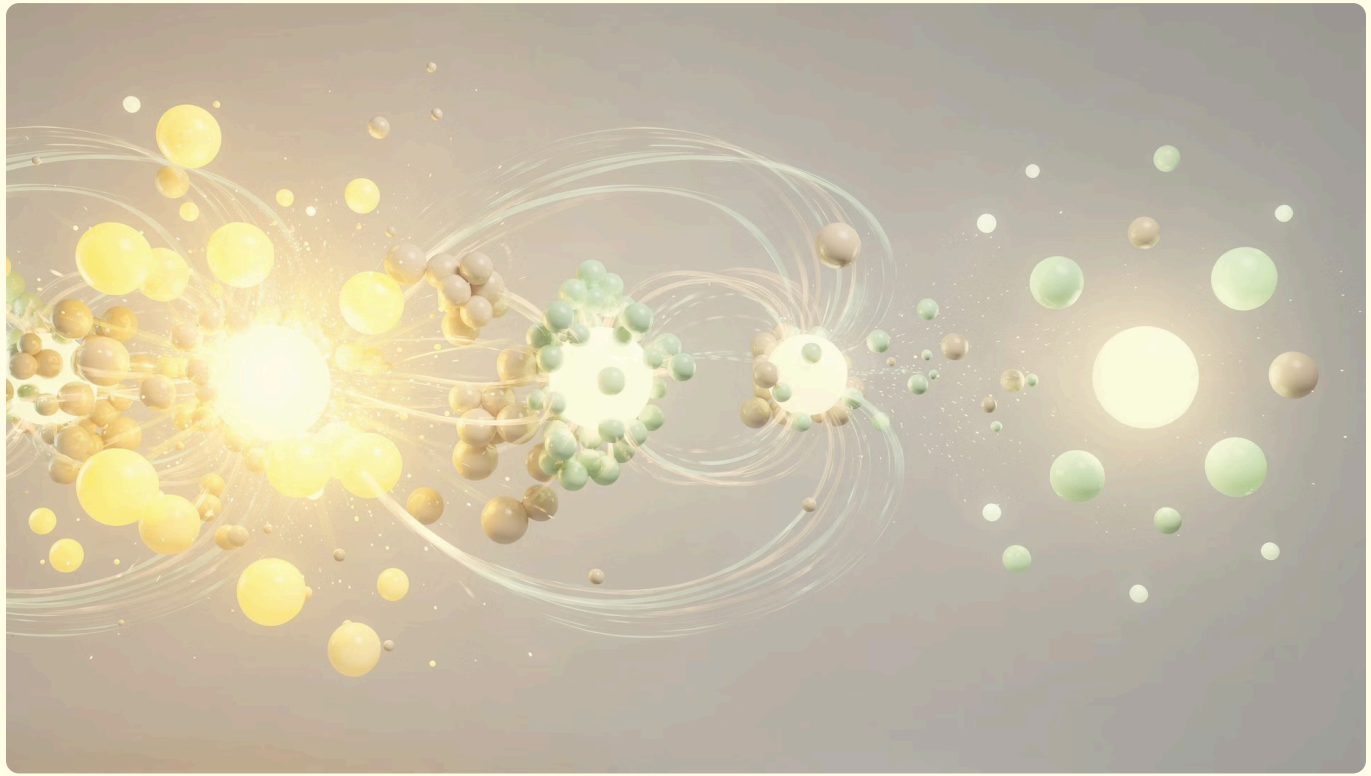
Sistem, termodinamik kararlılık prensipleri gereği **Yol A'ya sevk edilir.**

Gelişme Aşaması: Zincirlemenin Devamı

Oluşan ikincil karbon radikali ortamdaki başka bir HBr molekülünden bir hidrojen atomu alır:

R–ĊH–CH2Br + H–Br → R–CH2–CH2Br + Br·

1. Nihai Anti-Markovnikov ürünü serbest kalır
2. Yeni bir Br·sisteme kazandırılır ve döngü sürer
3. Tek bir peroksit molekülü, **binlerce ürün molekülünün** oluşumuna vesile olur



Sonlanma Aşaması

Ortamdaki reaktanlar azaldığında ya da radikaller birbirleriyle karşılaştığında zincir sönümlenir:

Bu aşama, reaksiyonun doğal sınırlarını ve kontrol mekanizmasını gösterir.

Br· + Br·

→ Br2

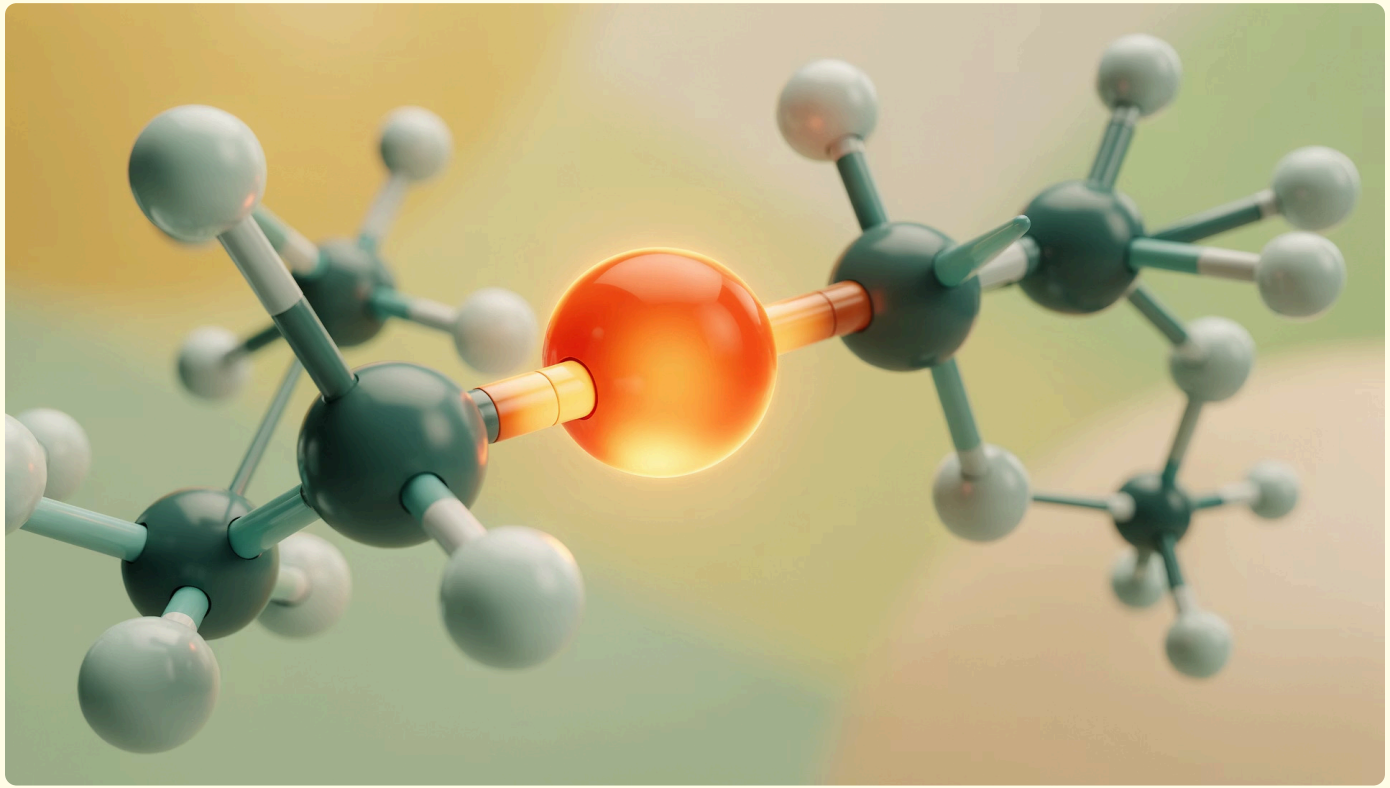
R· + R·

→ R–R

R· + Br·

→ R–Br

Köprülü Radikal: Stereokimyasal Derinlik



Erken dönemde radikalik ara ürünlerin düzlemsel olduğu ve rasemik ürünler vereceği düşünülüyordu.

Skell ve Traynham'ın çalışmaları, bazı alkenlerde brom atomunun komşu karbonla etkileşime girdiği **köprülü radikal** yapısını ortaya koydu.

- Brom atomu molekülün bir yüzünü sterik olarak kapatır
- Hidrojen atomu **tam karşı taraftan** yaklaşmak zorunda kalır (anti-katılma)
- Reaksiyon belirli geometrik kısıtlamalar içinde, kalıba dökülerek gerçekleşir

Orbital Etkileşimleri ve Reaksiyon Hızı

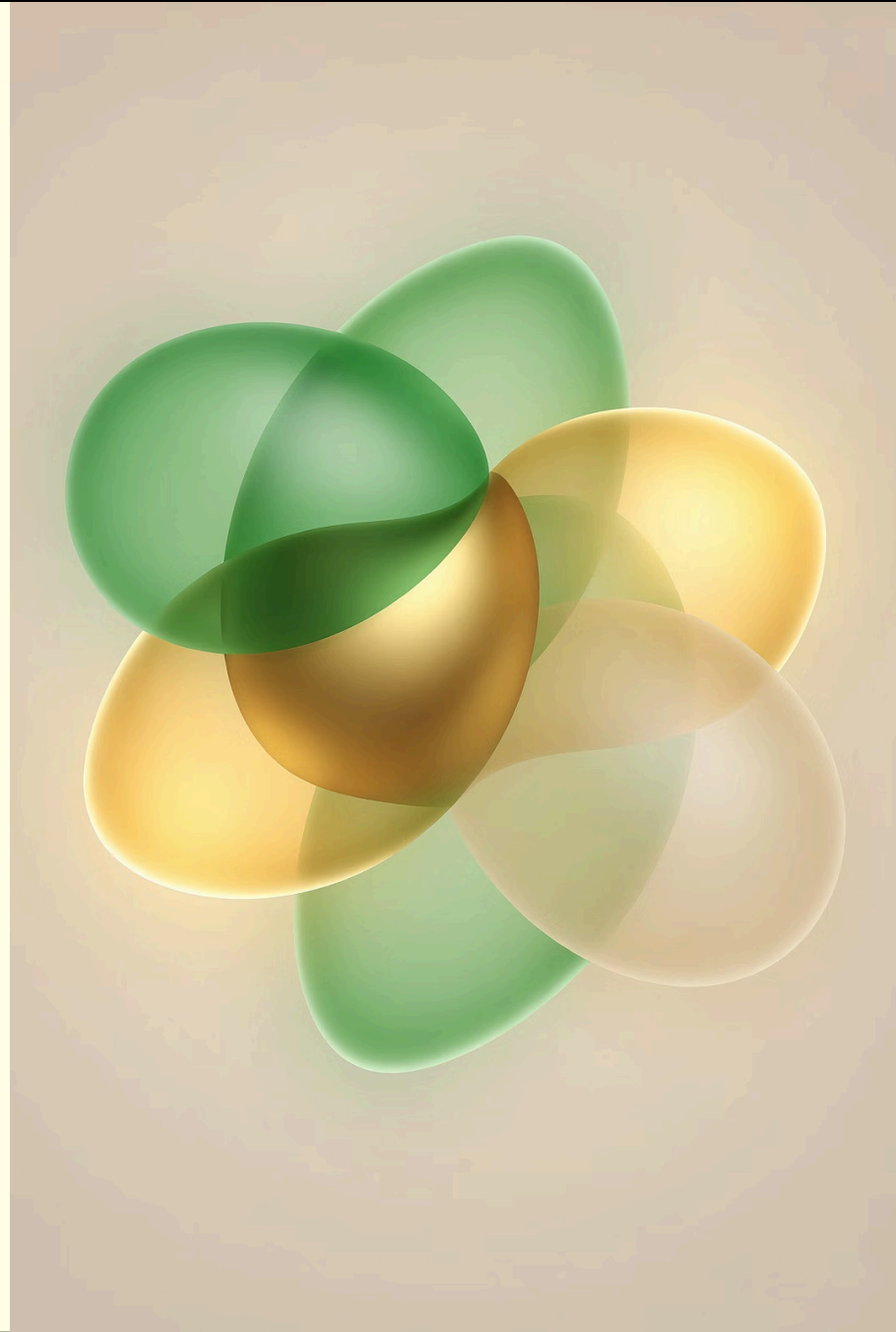
Brom radikalinin SOMO'su ile alkenin HOMO'su arasındaki etkileşim, reaksiyonun hız ve yönünü etkiler.

HBr

Aktivasyon bariyeri zincirin çok hızlı akmasına imkân verecek kadar **düşük** tutulmuştur. Saniyede binlerce devir gerçekleşebilir.

HCl

Bu bariyer yüksek olduğundan zincir yavaşlar ve kısa sürede sönümlenir.



Modern Gelişme: Fotokatalitik Yöntemler

Geleneksel termal başlatıcılar yerine görünür ışık ve fotokatalizörler kullanan "yumuşak" yöntemler geliştirilmiştir.

2024–2025 yıllarında **demir tuzları (Fe(NO3)3)** ve tiol yardımcı katalizörlerinin kullanıldığı sistemler raporlandı:

- LMCT mekanizmasıyla radikaller kontrollü üretilir
- Daha önce termodinamik olarak zor olan **hidroklorinasyon** bile Anti-Markovnikov seçiciliğiyle gerçekleştirilebilir hale getirilmiştir
- Toksik olmayan demir kullanımı Yeşil Kimya prensiplerine uygundur

Katalizör Türüyle Regiokontrol

2021'de *Organic Letters* dergisinde yayınlanan çalışmada ortamdaki metal katalizörün değiştirilmesiyle ürünün Markovnikov veya Anti-Markovnikov olarak ayarlanabildiği gösterildi.

Bakır (Cu) Varlığında

Radikalik **Anti-Markovnikov** ürünü oluşur

Demir (Fe) Varlığında

Mekanizma değişir, **Markovnikov** ürünü elde edilir

> Maddenin davranışı, katalizörler aracılığıyla hassas biçimde kumanda edilebilmektedir.

İlaç Sentezinde Uygulamalar

Anti-Markovnikov hidrobrominasyon, karmaşık ilaç moleküllerinin son aşamada modifiye edilmesinde güçlü bir araç olarak kullanılmaktadır.

01

Bromlanma

Mevcut ilaç yapılarındaki alken grupları radikalik yöntemle bromlanır

02

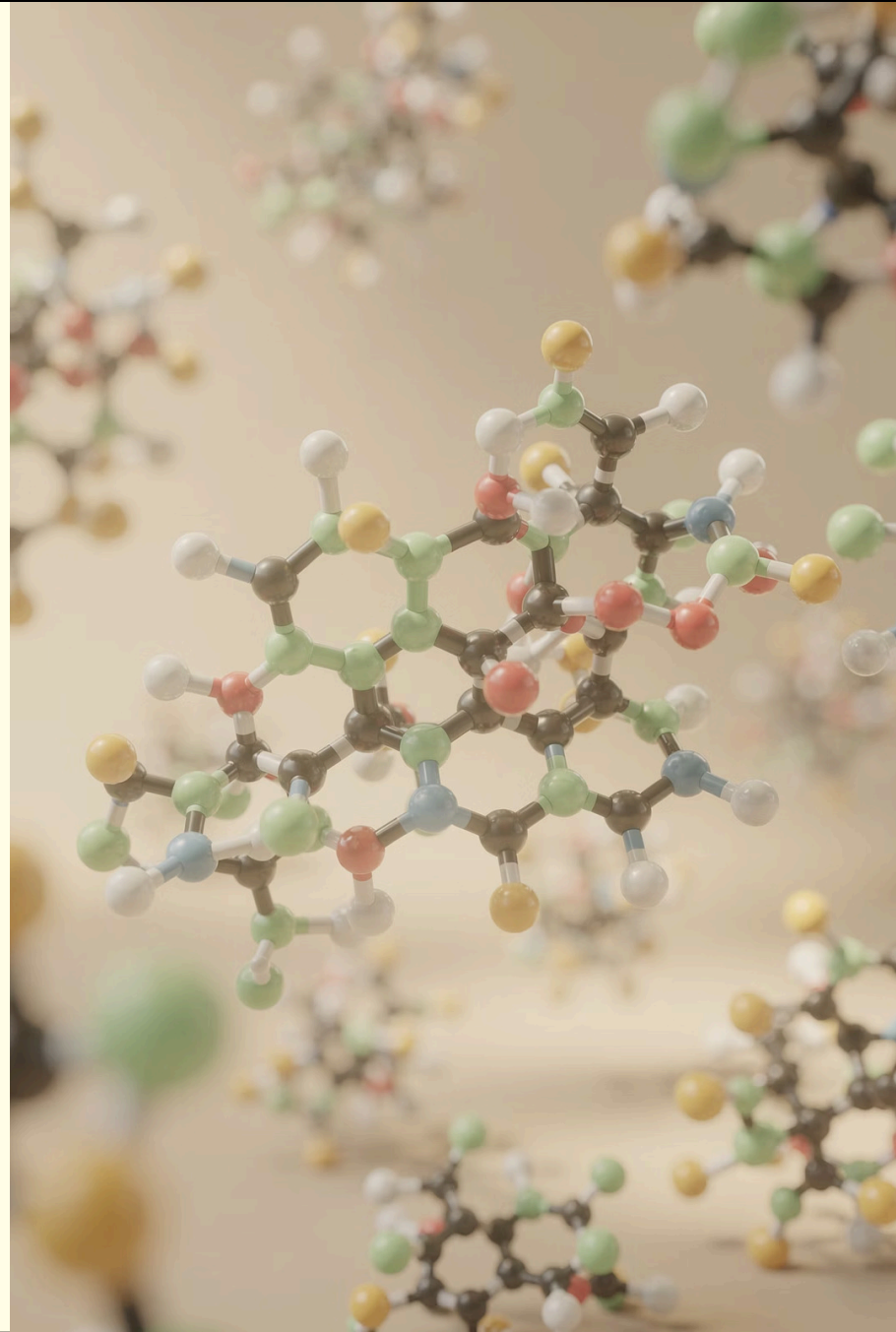
Bağlanma Noktası

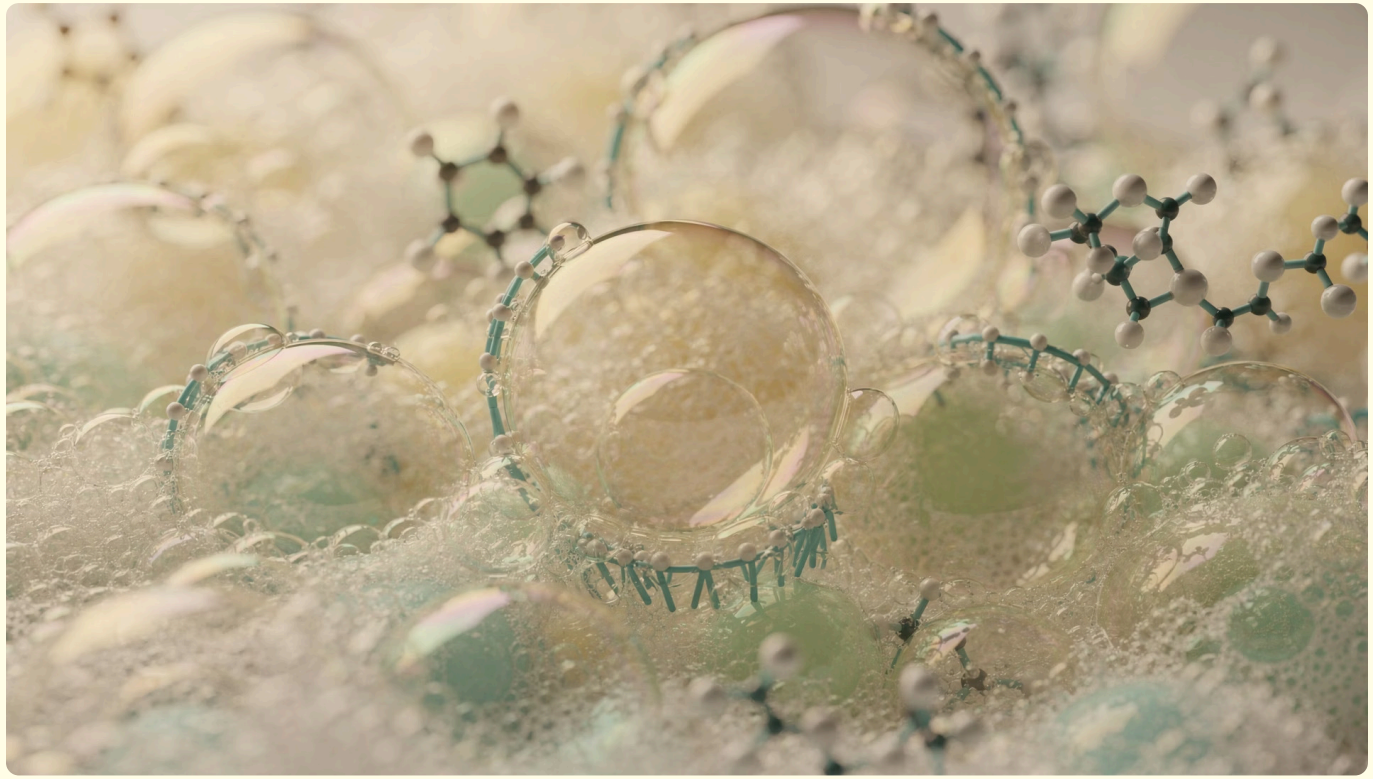
Elde edilen bromlu uçlar, yeni moleküler parçaların eklenmesi için birer **bağlanma noktası** işlevi görür

03

Uygulama Örneği

2025 tarihli çalışmalar, gut hastalığı ilacı **Probenecid** gibi sülfonamid yapılı moleküllerin bu yöntemle başarıyla modifiye edildiğini raporladı





Endüstriyel Uygulama: Cetrimide Sentezi

Antiseptik ve dezenfektan olarak kullanılan **Cetrimide** (tetradesiltrimetilamonyum bromür) sentezinin kritik adımı, uzun zincirli bir alkenin HBr ile radikalik reaksiyonudur.

- Radikalik yolla **1-bromotetradesen** elde edilir (Anti-Markovnikov)
- Bu ürün, trimetilaminle reaksiyona girerek istenen surfactant yapısını oluşturur
- Markovnikov yoluyla elde edilecek 2-bromotetradesen, sterik engeller nedeniyle bu görevi yerine getiremezdi

Endüstriyel Uygulama: Alev Geciktiriciler ve Polimerler

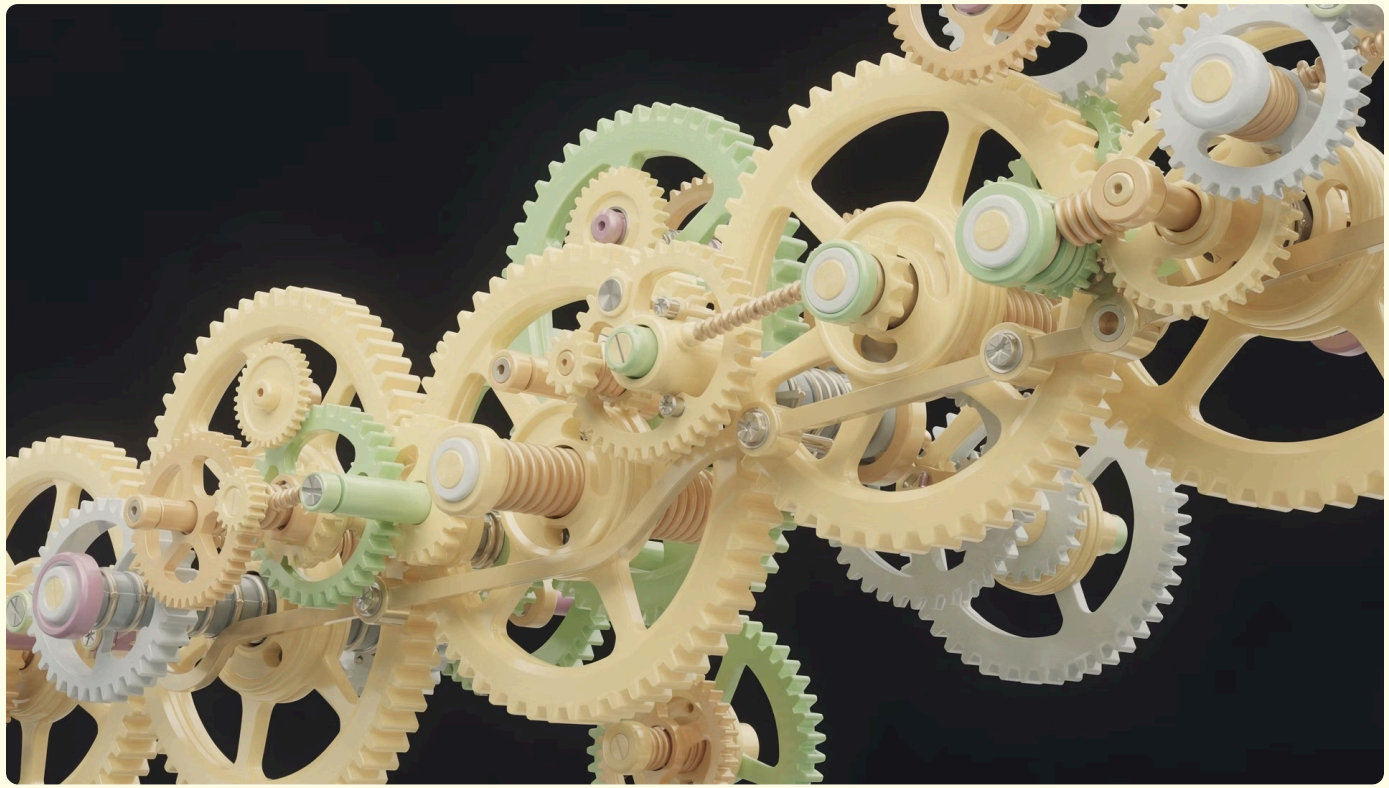
1-Bromoalkanlar ve türevleri plastik ve tekstil ürünlerinin yanmazlık özelliğini artırmak için alev geciktirici olarak kullanılır.

Radikal Yakalama

Polimer zincirlerine eklenen bromlu birimler, yanma sırasında **serbest radikalleri yakalayarak** alevi söndürür

Geometrik Konum

Brom atomunun zincirin tam ucuna yerleştirilmesi (Anti-Markovnikov), bu işlev için elzem geometrik konumu sağlar



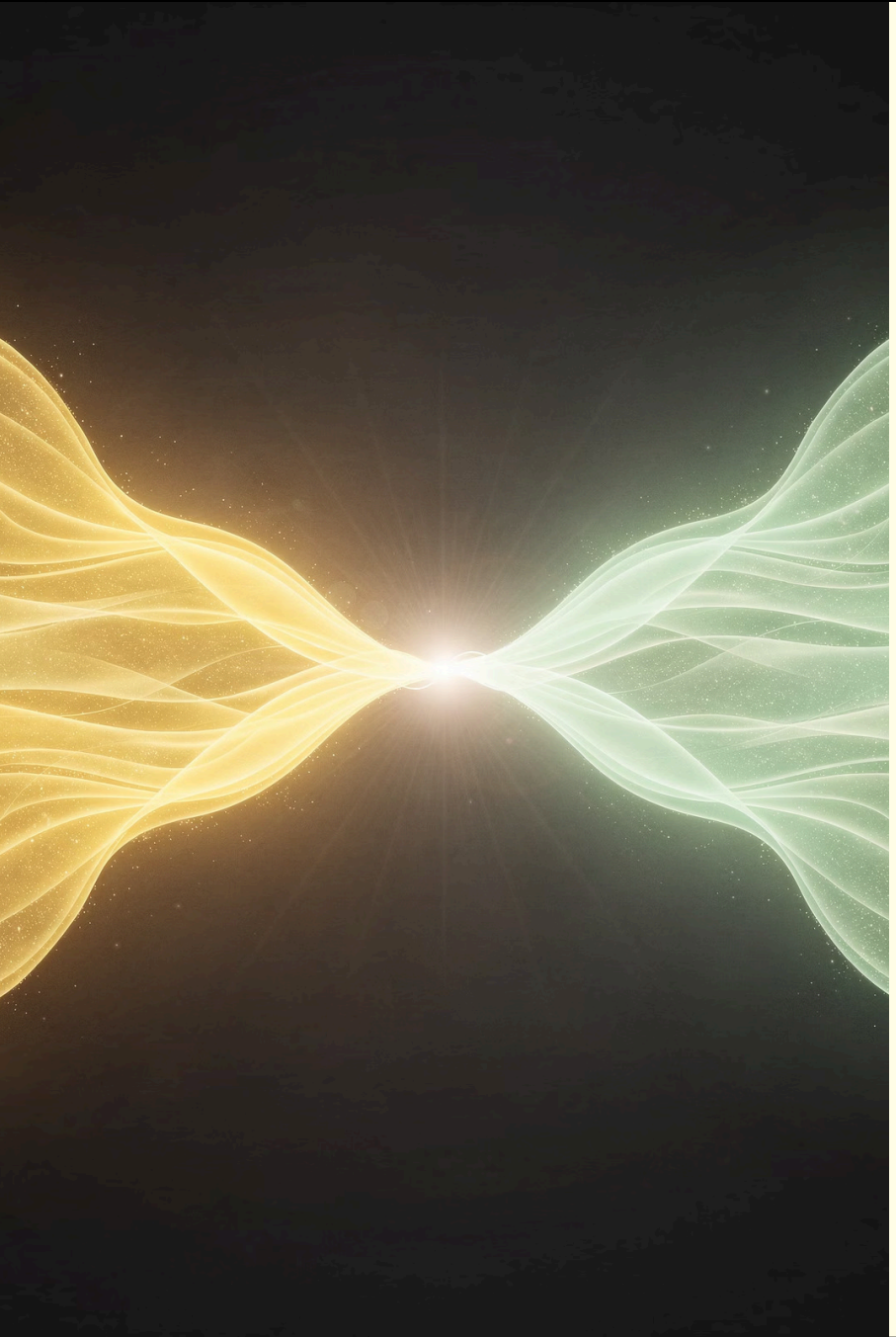
"Fail" Değil "Görevli": Doğru Dil

Literatürde sıkça geçen "brom radikali saldırır", "atom kararlılık ister" gibi ifadeler, şuursuz atomlara irade ve karar yükleme hatasıdır.

Atomların ne isteği ne düşmanlığı ne de karar verme yetisi vardır

Onlar, kendilerine empoze edilen kanunlara boyun eğen görevli birimlerdir

"Saldırır" yerine **yönlendirilir**; "ister" yerine **enerjetik olarak yatkındır** ifadeleri, olayların arkasındaki gerçek tasarımı görmeye davet eder



Zıtlıkların Uyumu: Bir Tasarım Göstergesi

Aynı başlangıç maddelerinden (alken + HBr), yalnızca ortamdaki ışık veya peroksit aracılığıyla iki zıt ürünün elde edilebilmesi, Kharasch Etkisi'nin en çarpıcı boyutudur.

İyonik Mekanizma (peroksitsiz)

Markovnikov ürünü

Radikalik Mekanizma (peroksitli)

Anti-Markovnikov ürünü

> Peroksitler burada, potansiyel bir imkânı gerçek bir ürüne dönüştüren anahtarlar gibidir. Görünüşte "safsızlık" olan bir madde, doğru bağlamda büyük bir faydanın kilidini açmıştır — tıpkı Kharasch'ın keşfinde olduğu gibi.

Özet: Bir Reaksiyon, Çok Katmanlı Bir Okuma

1	**Tarihsel Boyut** Anomali olarak görülen sonuçlar, peroksitlerin rolünü gizliyordu
2	**Termodinamik Boyut** Dört halojenden yalnızca HBr'in her iki adımı da egzotermik geçirmesi hassas bir ayara işaret eder
3	**Mekanistik Boyut** Başlama → Gelişme → Sonlanma; Anti-Markovnikov seçiciliği radikal kararlılığından doğar
4	**Stereokimyasal Boyut** Köprülü radikal yapısı reaksiyonu geometrik kısıtlamalar içinde kalıba döker
5	**Modern Boyut** Fotokataliz, metal kontrolü ve ilaç sentezi uygulamaları bu klasik reaksiyonu güncel tutar

> Şuursuz atomların bu kadar düzenli ve faydalı sonuçlar vermesi, yerleştirilen kanunların ve tasarımın akıl sahiplerine sessiz bir bildirisidir.